

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-34426
(P2000-34426A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 9 D 5/03
163/00

C 0 9 D 5/03
163/00

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-203529

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998.7.17)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 磯崎 剛

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 黒川 正弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光沢、平滑性および諸物性に優れた塗膜を提供する粉体塗料の経済的且つ容易な製造方法を提供する。

【解決手段】 グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体5～90重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体95～10重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液と硬化剤および添加剤を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で混合し樹脂組成物溶液を得、得られた樹脂組成物溶液を噴霧乾燥するか、または該樹脂組成物溶液を押出機に供給し揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた樹脂を粉碎する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体5～90重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体95～100重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液と硬化剤および添加剤を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で混合し樹脂組成物溶液を得、得られた樹脂組成物溶液を噴霧乾燥し粉体塗料を得ることを特徴とする粉体塗料の製造方法。

【請求項2】 メタノール溶液が硬化剤および添加剤の他に更に顔料を加えたものである請求項1記載の粉体塗料の製造方法。

【請求項3】 グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体5～90重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体95～100重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液と硬化剤および添加剤を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で混合し樹脂組成物溶液を得、得られた樹脂組成物溶液を複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しながら押し出し、得られた樹脂組成物を粉砕することを特徴とする粉体塗料の製造方法。

【請求項4】 メタノール溶液が硬化剤および添加剤の他に更に顔料を加えたものである請求項1記載の粉体塗料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有樹脂組成物からなる平滑性、光沢および諸物性に優れた塗膜を提供する粉体塗料を容易に且つ経済的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 粉体塗料は、焼き付け時の揮発成分排出による大気汚染等の環境問題を生じないことから、溶液塗料に代わり広い分野で用いられている。特に、アクリル樹脂系粉体塗料は優れた仕上がり外観と耐候性の要求される用途に使用されている。熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料の架橋としては、グリシジル基含有アクリル共重合体を多塩基酸またはポリ酸無水物で架橋する方法（特開昭52-77137、特開昭52-78928、特開平1-33172）、水酸基含有アクリル共重合体をブロックイソシアネートまたはメラミンで架橋する方法（特公昭62-51988、特公昭61-50108、特公昭61-19665、特公昭50-23854、特開昭51-22723）、カルボキシル基含有アクリル共重合体をエポキシ樹脂またはトリグリシジルイソシアヌレート等で架橋する方法が知られている（特開昭54-80335）。

（特公昭62-51988、特公昭61-50108、特公昭61-19665、特公昭50-23854、特開昭51-22723）、カルボキシル基含有アクリル共重合体をエポキシ樹脂またはトリグリシジルイソシアヌレート等で架橋する方法が知られている（特開昭54-80335）。

【0003】 中でも、グリシジル基含有アクリル共重合体を多塩基酸で架橋硬化させる粉体塗料は良好な仕上

り外観と優れた耐候性、耐熱性を有する塗膜を与えることから最も注目されている（特公昭61-36549、特公平7-26042、特開昭53-138438）。

【0004】 従来、グリシジル基含有アクリル樹脂系粉体塗料は、グリシジル基含有不飽和単量体をその他の共重合可能な不飽和単量体と懸濁、塊状または溶液重合して得られるアクリル樹脂から溶媒等の揮発分を除去した後、硬化剤、添加剤および顔料をミル等でドライブレンドした後、更にニーダー等で溶融混練してから粉砕、分級することにより得られる（特公昭52-22642、特公昭54-10570、特公昭61-19659）。

【0005】 しかし、アクリル樹脂を共重合する場合において懸濁重合を用いた場合は、樹脂の分子量調整が上手く出来ず低分子量樹脂を得るためには多量の連鎖移動剤を必要とする欠点があり、塊状重合では重合率を十分に上げることが出来ないと言う欠点がある。また、溶液重合に於いても従来用いられてきたグリシジル基と不活性なトルエンまたはキシレン等の高沸点有機溶剤を主成分とした溶媒を用いた場合は、重合温度を下げると温度制御が困難となり高温で重合せざるをえず、得られた樹脂を塗膜とした時の物性にも悪影響を及ぼし、重合終了後にも有機溶媒除去に高真空、高温及び長い工程時間を要するという欠点がある。

【0006】 さらに、得られるアクリル樹脂は高温での流動性はあるが、低温下では塊状であるため、硬化剤、顔料および添加剤と混合する前に粗粉砕する必要がある、固相での混合であるため均一分散させるために多大な時間とエネルギーを必要とし、粉体塗料として使用するためには溶融混練および成形をも必要とする。

【0007】 また、攪拌機付きの混合槽を用いてアクリル樹脂と硬化剤を液相で混合した後溶媒を除去する方法（特開平10-53729）も開示されているが、この方法では樹脂と硬化剤の接触時間が増大するため、架橋反応を起こしてしまい塗膜としたときの平滑性、光沢および諸物性に悪影響を及ぼしてしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来技術の持つ欠点を克服した、平滑性、光沢および諸物性に優れた粉体塗料の経済的且つ容易な製造方法を提供することにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体5～90重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体95～100重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、硬化剤、添加剤、および場合によっては顔料を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で短時間に混合した直後に、（1）噴霧乾燥すること、または（2）複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しな

がら樹脂組成物を押し出し、得られた樹脂組成物を粉砕することにより平滑性、光沢および諸物性に優れた粉体塗料が容易かつ経済的に得られることを見出した。即ち本発明は、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5～90 重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 95～100 重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、硬化剤、添加剤、および場合によっては顔料を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で混合し、得られた樹脂組成物溶液を噴霧乾燥する粉体塗料の製造方法、およびグリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5～90 重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 95～100 重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、硬化剤、添加剤、および場合によっては顔料を加えたメタノール溶液とを連続混合装置で混合し、得られた樹脂組成物溶液を複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた樹脂を粉砕する粉体塗料の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるグリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体としては、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチルグリシジル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】本発明において上記不飽和単量体と共重合する不飽和単量体としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 i-ブチル、アクリル酸 i-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、カプロラクトン変性メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、カプロラクトン変性アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等が

挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0012】本発明において使用される硬化剤としては、アゼライン酸、1,12-ドデカン二酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、メタフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジシアンジアミド、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、メラミン化合物類、ヒドラジン化合物類、マレイミド類、シアネート類等が挙げられるが、こ

れらに限定されるものではない。

【0013】本発明の重合において溶媒として使用するメタノールの濃度は樹脂溶液中 5～99.99 wt% であり、重合温度は 10～150℃ であり、重合圧力は 0～200 kgf/cm² である。メタノールを重合溶媒に用いることにより、重合温度の低下が可能となり制御も容易となる。また、トルエン溶媒等を使用した場合に比べ樹脂の分子量を粉体塗料用に低く調節する事が容易で、得られた樹脂を塗膜としたときの物性も良好となる。

【0014】本発明において、メタノール中で重合される樹脂の重合率は 98% 以上であり、好ましくは 99% 以上であり、さらに好ましくは 99.5% 以上である。重合率が 98% 未満の場合は、噴霧乾燥またはベント押出機処理を施して樹脂不揮発分濃度を高めるために多大な労力を必要とする。

【0015】本発明の重合で得られる樹脂の数平均分子量は 500～50000、好ましくは 1000～30000、さらに好ましくは 3000～10000 であり、ガラス転移温度は 20～120℃、好ましくは 30～100℃、さらに好ましくは 40～80℃ である。

【0016】数平均分子量が 500 未満あるいはガラス転移温度が 20℃ 未満の場合は、塗料の保存安定性が悪く可とう性のない塗膜となり、数平均分子量が 5000 よりも大きいあるいはガラス転移温度が 120℃ を越えた場合は、平滑性の良い塗膜を得ることが出来ない。

【0017】重合により得られた樹脂溶液と硬化剤、添加剤、および場合によっては顔料のメタノール溶液を短時間に混合する連続混合装置としては、通常重合反応器または熱交換器に用いられる二重管形スタティックミキサー、RIM 装置等に用いられるミキシングヘッド等を使用することが出来る。例えば、ノリタケカンパニーリミテッド社製の N40 型、Krauss-Maffei 社製の衝突式ミキシングヘッド、ツバコ横浜販売(株)製のスーパースペンサー等を例示することが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0018】混合により得られた樹脂組成物溶液を噴霧乾燥に供する場合の噴霧乾燥装置には可燃性有機溶媒用噴霧乾燥装置〔例えば、坂本技研(株)ターニング式スプレードライヤー 不燃性ガス クローズドシステム型、大川原化工機(株) CL シリーズ等〕があり、ノズルアトマイジング方式が好適に使用されるが他の噴霧乾燥装置も使用することが出来る。ノズルアトマイジング方式噴霧乾燥装置により得られる粉体塗料の平均粒子径は約 1～100 μm の間で任意に調節でき、粒径分布も非常に小さくする事が可能である。

【0019】混合により得られた樹脂組成物溶液を複数のベント口を有する押出機に導入して揮発分を除去しながら樹脂を押し出す工程で用いる押出機は、通常プラス

ディックの混練に用いられているベント押出機を使用することが出来る。押出機は単軸または二軸のどちらでも良い。例えば、サーモプラスティックス工業株式会社製の単軸ベント押出機「TP20」（スクリー径20mm、L/D=28）を例示することが出来る。押出機は操作条件はスクリー回転数30～120rpm、樹脂温度70～120℃、真空度1～1000torrの範囲が好ましい。押出機より得られた樹脂は粉砕機により粉砕されるが、粉砕はピンディスクミル等の通常用いられる粉砕機で行われ、粉砕工程により得られる粉体塗料の平均粒子径は約1～100μmが好ましい。噴霧乾燥または押出機処理により得られる粉体塗料の不揮発分は、98.5%以上、より好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上である。

【0020】

【発明の効果】本発明の製造方法の採用により、(1)重合反応に使用する溶媒がメタノールであるため重合制御が容易であり、(2)重合反応に使用する溶媒がメタノールであるため、押出機あるいは噴霧乾燥装置による樹脂組成物溶液からのメタノールを含む揮発分の除去・回収が非常に容易である。そのため、樹脂性状自体が優れ、残存する揮発分も極めて少ないので得られた粉体塗料の性能が優れている。(3)硬化剤、添加剤、顔料のメタノール溶液を連続混合装置で樹脂溶液と混合するため、短時間に添加および混合ができ、製品製造中における樹脂と硬化剤との不都合な架橋反応が起きにくい。

(4)重合反応で得られた樹脂組成物溶液を噴霧乾燥して粉体塗料を得る方法は、揮発分の除去・回収と粉体形状形成とが同時になされるので極めて効率的な方法であり、特に優れている。(5)重合反応で得られた樹脂組成物溶液を押出機に導入して揮発分を除去・回収しながら樹脂を得、得られた樹脂組成物を粉砕する製造方法は、押出機を用いた操作で樹脂組成物溶液中の各種成分の混合と揮発分の除去・回収とが同時に行われるので効率的である。

【0021】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0022】

【実施例1】温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素による圧力調整装置および底部抜き出し管を備えた反応器中にメタノール150部を仕込んで90℃に加熱し、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸グリシジル30部、スチレン15部、メタクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソブチロニトリル6部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。同時に上記反応器と同様な装置でドデカン二酸24.3部、ベンゾイン0.6部、モダフロー（モンサント社製流動調整剤）0.6部およびメタノール150部を加えて添加剤

溶液を調製した。該樹脂溶液と該添加剤溶液を底部抜き出し管に接続したスタディックミキサーで短時間に均一混合した後、噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径52μmの球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を燐酸亜鉛処理鋼板に静電塗装し、180℃のオープン中で20分硬化させて塗膜を得た。得られた塗膜について物性を評価し、結果を表1に記した。

【0023】物性は以下のようにして評価した。

耐ブロッキング性

40℃に7日間貯蔵した後の塗料について以下の基準で評価した。

○…全く塊が見られない △…塊があっても指でつかめない ×…塊を指でつかむことが出来る

塗膜外観（平滑性）

塗膜の表面状態を目視により評価判定する。

○…何ら異常が認められない △…少し凹凸が認められる ×…相当に凹凸が認められる

光沢（60°）

JIS K5400 7.6による。

エリクセン

JIS K5400 8.2による。

耐衝撃性

JIS K5400 8.3.2による。

密着性

JIS K5400 8.5.2による。

【0024】

【実施例2】実施例1と同様な反応器中にメタノール25部を仕込んで80℃に加熱し、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸グリシジル20部、スチレン25部、アクリル酸n-ブチル15部、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。同時に上記反応器と同様な装置でドデカン二酸16.2部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部およびメタノール20部を加えて添加剤溶液を調製した。該樹脂溶液と該添加剤溶液を底部抜き出し管に接続した衝突式ミキシングヘッドで短時間に均一混合した後、ベント押出機に通し射出されるストランドをペレタイジングする事によって、粉体塗料用アクリル樹脂組成物のペレットを得た。この組成物のペレットを粉砕、分級して得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。結果を表1に記した。

【0025】

【実施例3】実施例1と同様な反応器中にメタノール300部を仕込んで70℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、メタクリル酸シクロヘキシル15部、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。同時に上記反応器と同様な装置でドデカンニ

酸33部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部およびメタノール300部を加えて添加剤溶液を調製した。該樹脂溶液と該添加剤溶液を底部抜き出し管に接続したスーパースパンサーで短時間に均一混合した後、噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径15 μm の球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。結果を表1に記した。

【0026】

【実施例4】実施例1と同様な反応器中にメタノール500部を仕込んで70℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、アクリル酸n-ブチル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。同時に上記反応器と同様な装置でドデカン二酸33部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部およびメタノール500部を加えて添加剤溶液を調製した。該樹脂溶液と該添加剤溶液を底部抜き出し管に接続したスティックミキサーで短時間に均一混合した後、噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径6 μm の球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。結果を表1に記した。

【0027】

【比較例1】実施例1と同様な反応器中にキシレン100部を仕込んで115℃に加熱し、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸グリシジル30部、スチレン15部、アクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソブチロニトリル4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持した後、200℃、1mmHgで溶剤が留出しなくなるまで減圧蒸留した。得られたアクリル樹脂50部を粉砕器で粗粉砕した後、ドデカン二酸12部、モダフロー0.3部、ベンゾイン0.3部と酸化チタン25部を添加し、ドライブレンドしたが均一に混合されるまで10時間の工程時間が必要であった。その後、押出機で熔融混練して熱硬化性粉体塗料用アクリル樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を粉砕、分級して得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化したところ、平滑性および光沢に欠けるものであった。物性評価の結果を表2に記した。

【0028】

【比較例2】実施例1と同様な反応器中にキシレン100部を仕込んで120℃に加熱し、メタクリル酸メチル

20部、メタクリル酸グリシジル20部、スチレン40部、アクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソブチロニトリル6部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメタノール50部、ドデカン二酸20部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続したベント押出機に通し、実施例1と同様な条件で塗膜評価したが、キシレンがベント押出機中で完全に除去出来ず、ブロッキング性や塗膜物性に劣るものであった。物性評価の結果を表2に記した。

【0029】

【比較例3】実施例1と同様な反応器中にキシレン67部を仕込んで150℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、アクリル酸n-ブチル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にキシレン33部、ドデカン二酸20部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通したが、キシレンが完全に揮発せず、粒子化する事が出来なかった。物性評価の結果を表2に記した。

【0030】

【比較例4】実施例1と同様な反応器中にメタノール67部を仕込んで90℃に加熱し、メタクリル酸メチル25部、メタクリル酸グリシジル20部、スチレン40部、メタクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソブチロニトリル6部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメタノール166部、ドデカン二酸16部、ベンゾイン0.6部、モダフロー0.6部を加えて5時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径55 μm の球状粉体塗料を得た。この樹脂組成物を粉砕、分級して得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化したところ、溶液混合中に樹脂の架橋が進んでいたため、平滑性および諸物性の劣る塗膜となった。物性評価の結果を表2に記した。

【0031】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
樹脂数平均分子量	4500	3800	5200	4100
樹脂T _g (℃)	62	56	72	67
不揮発分濃度(wt%)	99.6	99.1	98.8	99.3
粒子径(μm)	52	41	15	6
耐ブロッキング性	○	○	○	○

9				10
膜厚 (μm)	72	60	45	32
塗膜外観 (平滑性)	○	○	○	○
光沢 (60°)	95	91	93	97
エリクセン (mm)	>7	>7	>7	>7
耐衝撃性 (cm)	50	50	50	50
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100

【0032】

【表2】

表 2				
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂数平均分子量	8400	13,000	5600	4800
樹脂 Tg (℃)	74	102	68	64
不揮発分濃度 (wt%)	98.5	92.0	75.0	99.0
粒子径 (μm)	38	41	—	55
耐ブロッキング性	△	×	×	○
膜厚 (μm)	62	65	69	76
塗膜外観 (平滑性)	△	×	—	×
光沢 (60°)	88	84	—	89
エリクセン (mm)	>7	6	—	6
耐衝撃性 (cm)	50	30	—	45
密着性	100/100	88/100	—	99/100

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CC061 CC081 CG141 CG161
CG171 CH031 CH041 CH121
CH141 CJ031 CJ041 CJ131
CJ141 DB221 GA07 JA19
JA39 JA41 JA75 JB03 JB07
JB17 JB23 JB36 KA03 KA08
LA05 LA06 LA07 MA02 MA09
MA14 NA01